

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59—227726

⑯ Int. Cl.³
C 01 G 25/00
B 24 D 3/00
C 04 B 31/16

識別記号

府内整理番号
7202—4G
6551—3C
6977—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)12月21日
発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑯ アルミナージルコニアーチタニア系研削材

⑯ 発明者 谷口正明

堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

⑯ 特願 昭58—102289

⑯ 発明者 津田幸二

⑯ 出願 昭58(1983)6月7日

堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

⑯ 発明者 岩田昭

⑯ 出願人 日本研磨材工業株式会社
堺市石津北町90番地

⑯ 発明者 玉巻雅弘
堺市石津北町90番地日本研磨材
工業株式会社内

⑯ 代理人 弁理士 大島泰甫

明細書

1. 発明の名称

アルミナージルコニアーチタニア系
研削材

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナにジルコニア及びチタニアを添加溶融し、急冷してなるアルミナージルコニアーチタニア系研削材において、さらに他の溶融添加物として酸化イットリウム又は酸化イットリウムを含む粘土類似物を含有するアルミナージルコニアーチタニア系研削材。

(2) 酸化イットリウムの添加量が、アルミナ、ジルコニア、及びチタニアの全量に対し 0.05 wt % を超え 7 wt % に至る特許請求の範囲第 1 項記載のアルミナージルコニアーチタニア系研削材。

(3) 酸化イットリウムを含む粘土類似物の添加量が、アルミナ、ジルコニア及びチタニアの全量に対し 0.05 wt % を超え 7 wt % に至る特許請求の範囲第 1 項記載のアルミナージルコニアーチタニア系研削材。

ア系研削材。

3. 発明の詳細な説明

この発明はアルミナージルコニアーチタニア系研削材における研削性能の改良に関するものである。

一般にアルミナージルコニア系砥粒は、ここ数年間において特殊鋼やステンレス鋼等の鉄鋼材料のスナッキング用として急速に伸びてきた砥粒である。すなわちアルミナ系砥粒に比して耐摩耗性並びに抗破碎性等の研削性能に優れ、高圧下において優秀な研削力を發揮することがその主因であるが、本発明者が先に開示した特公昭48-35594号公報所載の発明では、それにも増してさらに一層すぐれた研削性能を具備するアルミナージルコニアーチタニア系研削材を提供したものであった。

すなわち、アルミナにジルコニアを加えるとともに、そのジルコニア量に対し 5 ~ 30 wt % の酸化チタンをさらに添加して溶融し、急冷するというもので、ジルコニア本来の転移現象に着目し、

高温型正方晶結晶を常温において25～30%程度残存させ、もって耐摩耗性、抗破碎性等の研削性能の向上に寄与せしめたものであった。

ところで近時では研削方法も次第に変化する傾向にあって、重研削という分野においても細分化され、その中でも特に重研削の中の軽研削分野への転換が技術の進歩に従い頭著になりつつある外、チタン合金に対する研削といった研削材上新分野への応用も拡大しつつある。このような中にあってこれらの分野に対し良好に適応する研削材が今日とみに要求されるところであるが、この場合、要求される研削性能は前記アルミナージルコニアーチタニア系研削材にも譲して更にシビアなものとなるざるを得ないものがあり、未だ満足できる研削材を得るに至っていないのが現状である。

すなわち上記のこととき用途に適応させるためにには、どちらかといえばジルコニア量を比較的多量とした例えはジルコニア量40%タイプのアルミナージルコニア共晶体からなる研削材を提供する必要があるが、この場合では、前述のチタニア添

加によるアルミナージルコニアーチタニア系研削材であっても高温型正方晶結晶の残存率は未だ極めて低く、添加効果は乏しいものであり、また結晶混合物中に結晶の大きさが max 20 μm もある初晶の α -Al₂O₃ が 10～15% 程度の比率で析出することから、所定の共晶混合物を得られないといった問題点を有していたものである。

そこでこの発明の目的とするところは、重研削の中でも特にその軽研削に対し、またさらにチタン合金に対して格別に良好に適応して使用することができるようとする為、正方晶結晶の残存率を飛躍的に高め、かつ初晶の α -Al₂O₃ の析出率を減少させ、もって研削性能が一段と向上したアルミナージルコニアーチタニア系研削材を提供しようとするところにあり、その特徴とするところは、アルミナージルコニアーチタニア系研削材において、さらに他の添加物として酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を含有させた、いわばアルミナージルコニアーチタニアーアイットリニア系研削材としたところにある。

すなわち添加物としてチタニアの外、酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物をさらに添加混入して溶融し、急冷化することにより上記目的を十分かつ良好に達成した研削材を得たものであって、特に酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む稀土類鉱物の添加量が、アルミナ、ジルコニア及びチタニアの全量に対し 0.05 wt% を超え 7 wt% に至る範囲内においては、ジルコニアの正方晶結晶を 70～100% の残存率で晶出させることができるものであり、しかも同範囲内においては初晶の α -Al₂O₃ の析出率を 5 wt% 以下に抑えることができるものである。

なお無論 7 wt% 以上もしくは 0.05 wt% 以下の添加量であってもジルコニア正方晶結晶の残存率は従来に比して比較的大きな値を示し、かつ初晶の α -Al₂O₃ の析出率を若干抑制する傾向はあるが、7 wt% 以上の添加では研削性能の向上の点から好ましくない立方結晶の析出につながり、0.05 wt% 以下では著しい効果は現われないこ

とから、0.05 wt% を越え 7 wt% に至る範囲内が適切で、特に 1～5 wt% の範囲内が最も好ましい。

なおまた、比較的少量のジルコニア量、例えは 25% タイプのアルミナージルコニア共晶体を含む研削材に対しても、上述の比較的多量のジルコニア量のアルミナージルコニア共晶体からなる研削材と同じく、正方晶ジルコニアの残存率が極めて高いことから、ジルコニアの転移点における容積変化が少なく、また残存した正方晶形ジルコニアが内部エネルギーを十分保有するに至り、良好な抗破碎性等の特性の向上が認められたものである。

次に本発明の実施例について説明する。

なお、本発明の実施例において使用する酸化イットリウム並びに酸化イットリウムを含む稀土類鉱物は第 1 表に示した分析値のものを用いた。

実施例 1.

胚粒中のジルコニアが40%となるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.6% Al₂O₃)50kg、ジルコニア(96% ZrO₂)32.6kgに、ジルコニアに対し重量パーセントで2.5%に相当する酸化チタン(95% TiO₂)0.8kgを混合し、さらに酸化イットリウム(99.9% Y₂O₃)を前3種の全量に対し0.05、0.1、0.5、1、2.5、5、10wt%添加して、電気炉において95V300kwで溶融し、かかる後急冷固化して各種添加量についての溶融焼成物を得た。

なお比較のために酸化イットリウムの添加量が0wt%である溶融焼成物も同条件で鋳造した。

これらの鋳成物の分析値を第2表に示す。

(以下次頁)

第1表

	酸化イットリウム (wt%)	酸化イットリウムを含む 希土類焼成物 (wt%)
Y ₂ O ₃	99.9	60
Fe ₂ O ₃	0.0015	0.013
Na ₂ O	0.0015	—
K ₂ O	0.0015	—
SiO ₂	0.001	0.05
La ₂ O ₃	—	<10
CeO ₂	—	<10
Nd ₂ O ₃	—	<10
Yb ₂ O ₃	—	6
Er ₂ O ₃	—	6.5
Sm ₂ O ₃	—	2

第2表

試料番号	Y ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	
1	0	56.94	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.08
2	0.05	57.43	41.25	1.09	0.03	0.04	0.13	0.03
3	0.1	57.91	40.75	1.05	1.06	0.05	0.14	0.04
4	0.5	57.61	40.85	1.02	0.27	0.03	0.14	0.04
5	1	57.12	40.88	1.10	0.64	0.06	0.16	0.04
6	2.5	55.92	41.30	1.03	1.52	0.05	0.14	0.04
7	5	55.16	40.45	1.05	3.09	0.04	0.18	0.03
8	10	52.47	40.12	1.11	6.05	0.05	0.17	0.03

次にこの得られた鋳成物をインペラーブレーカー及びロールクラッシャーを用いて振り返し粉碎を行ない、JIS R-6001に定められた粒度#24、#60で各々採取した。

粒度#24についてX線回折によるジルコニアの結晶形の比率を第3表に示す。

(以下次頁)

特開昭59-227726(4)

第3表

試料番号	正方晶 Zr O ₂ (%)	四面晶 Zr O ₂ (%)	立方晶 Zr O ₂ (%)
1	30.1	69.9	0
2	32.1	67.9	0
3	70.7	29.3	0
4	87.9	12.1	0
5	100	0	0
6	100	0	0
7	100	0	0
8	85.8	0	14.2

X線回折の結果明らかのように、酸化イットリウムを添加すれば、添加しない従来のアルミニナルコニアーチニア系砥粒（試料番号1）に比し、正方晶の結晶が著しく増大する傾向にあることが認められ、特に1～5wt%の添加量では100%の正方晶結晶が晶出していることが認められた。また添加量が0.05wt%では一応正方晶の晶出の増大傾向はあるものの、従来のもとあまり大差はなく、また10wt%を超えると立方晶の析出が認められた。

一方、この同じ粒度#24のものであって、例えば従来のもの（試料番号1）と酸化イットリウム添加量0.5wt%（試料番号3）のものとについて金属顕微鏡を用いて初晶の α -Al₂O₃の析出状態を観察したところ、第1図（A）（B）及び第2図（A）（B）に示される様な結果が出た。いずれも倍率は×100で、第1図（A）（B）は試料番号1のものの拡大写真及びその模式図、第2図（A）（B）は試料番号3のものの拡大写真及びその模式図である。

なお両図において、1はアルミニナルコニアルコニアの純品、2は α -Al₂O₃の初晶である。

第1図及び第2図からも明らかなごとく、酸化イットリウムを添加したものの方は著しく α -Al₂O₃の初晶の析出が抑制されており、所定の共晶混合物が得られていることが認められた。なお他の酸化イットリウムの添加のものにあっても同様の傾向があることが確かめられているが、添加量が0.05wt%では α -Al₂O₃の析出は10%程度あり、従来のものが10～15%程度であることからすると概分その傾向が出ているとはいうものの、あまり著しい差はなかった。

次に粒度#60について研削性能の試験を行なった。

すなわち研磨ベルトを作成し、研削テストを行なったものであり、その結果については第4表に示す。

なお研削テストは、使用するベルトサイズを100×2500mm、被研削材をSUS-304として、ベルトスピード150mm/min、庄

力5kgで、10分間研削を行なったものであり、第4表はその研削によって得られた累積研削量をもって比較したものである。

また括弧内は従来のもの（試料番号1）を100とした場合の比較値を示す。

第4表

試料番号	累積研削量 (g)
1	94.4 (Ratio 100)
2	95.0 (" 100)
3	113.0 (" 120)
4	115.7 (" 123)
5	110.2 (" 126)
6	120.6 (" 128)
7	120.4 (" 127)
8	96.0 (" 101)

また第3図における曲線(a)は、この第4表における累積研削量値をプロットしたグラフである。

特開昭59-227726(5)

る。

上記第4表あるいは第3図から明らかなように、酸化イットリウムを添加する共晶低粒は酸化イットリウムを添加しない従来のものに比して極めて優れた研削力を發揮することが認められた。

因みにこの結果は大略第3表に示したジルコニア正方晶結晶の比率に対応しているものであって、添加量0.05wt%のものでは従来のものとあまり大差なく、10wt%を超えると立方晶の析出に伴い従来のものよりダウンする傾向がみられる。

しかしながら酸化イットリウムの添加は、全体としては研削力の増大傾向を著しくするものであり、しかもこのテスト結果がわずか10分間の研削時間における比較であることを考えたとき、実際の使用にあっては極めて優れた研削性能の向上に寄与し得るものである。

実例例2.

磁粒中のジルコニアが40%となるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.6% Al₂O₃)50kg、ジルコニア(96%

ZrO₃)32.6kgに、ジルコニアに対し重量パーセントで2.5%に相当する酸化チタン(95% TiO₂)0.8kgを混合し、さらに酸化イットリウムを含む稀土類鉱物(第1表に示す分析値のもの)を前3種の全量に対し1.2.5.5wt%添加して、電気炉において95V、300kwで溶融し、かかる後急冷固化して各種添加量についての溶融鉱物を得た。

これらの鉱物の分析値を第5表に示す。なお試料番号1は前記実施例1と同じく酸化イットリウム無添加の従来のものである。

(以下次頁)

第5表

試料 番号	Y ₂ O ₃ を 合む稀土類 鉱物の添加量 (wt%)	分析値						
		Al ₂ O ₃	ZrO ₃	TiO ₂	—	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
1	0	56.94	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.08
9	1	57.36	40.97	1.04	0.42	0.05	0.13	0.03
10	2.5	56.56	41.04	1.09	1.05	0.06	0.16	0.04
11	5	56.19	40.33	1.12	2.11	0.05	0.17	0.03

＊ Y₂O₃その他の土類

次にこの得られた鉱物をインペラーフレーカー及びロールクラッシャーを用いて継り返し粉碎を行ない、JIS R-6001に定められた粒度#24、#60で各々採取した。

粒度#24についてX線回折によるジルコニアの結晶形の比率を第6表に示す。

(以下次頁)

特開昭59-227726(6)

X線回折の結果明らかのように、酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を添加すれば、酸化イットリウムの添加の場合と同じく、添加しないアルミニウムコニアチタニア系砥粒(試料番号1)に比し、正方晶の結晶が著しく増大する傾向があることが認められ、2.5~5wt%の添加量では100%の正方晶結晶が島出していることが認められた。

次に粒度#60について研削性能の試験を行なった。

試験条件は実施例1と同様である。その結果については第7表に示す。

第7表

試料番号	累積研削量(g)
1	94.4 (Ratio 100)
9	118.7 (" 126)
10	120.0 (" 127)
11	119.2 (" 126)

試料番号	正方晶ZrO ₂ (%)	單斜晶ZrO ₂ (%)	立方晶ZrO ₂ (%)
1	30.1	69.9	0
9	96.4	3.6	0
10	100.0	0	0
11	100.0	0	0

また第3図における曲線(2)はこの第7表における累積研削量値をプロットしたグラフである。

上記第7表あるいは第3図から明らかのように、酸化イットリウム添加の実施例1の場合と同様に、酸化イットリウムを含む稀土類鉱物を添加する共晶磁粒においても優れた研削力を発揮することが認められた。

実施例3.

砥粒中のジルコニアが40%になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ50kg、ジルコニア32.6kgにジルコニアに対して重量百分率で5、15wt%の酸化チタン1.7、4.9kgを混合し、酸化イットリウムを前述純の混合物に対し重量百分率で0.5wt%添加したものについて構造物の分析値、粒度#24についてのX線回折によるジルコニア結晶形の比率及び粒度#60についての累積研削量を測定した。

その結果をそれぞれ第8表、第9表及び第10表に示す。

なお比較のため、酸化チタン2.5wt%の添加

量のもの、及びそれぞれのチタニア添加量のものについての酸化イットリウム無添加の場合の値も併記した。

また試験方法はいずれも実施例1及び実施例2と同様である。

(以下次頁)

第8表

試料番号	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
	(wt%)	(wt%)							
1	2.5	0	50.94	41.61	1.20	—	0.05	0.12	0.00
4	2.5	0.5	57.65	40.85	1.02	0.27	0.03	0.14	0.04
12	5	0	57.06	40.63	2.06	—	0.03	0.16	0.04
13	5	0.5	56.78	40.71	2.04	0.25	0.04	0.15	0.03
14	15	0	54.16	39.72	5.91	—	0.03	0.14	0.04
15	15	0.5	53.41	40.24	5.83	0.29	0.04	0.15	0.04

第9表

試料番号	正方晶ZrO ₂ (%)	單斜晶ZrO ₂ (%)
1	30.1	69.9
4	87.9	12.1
12	33.0	67.0
13	90.2	9.8
14	34.2	65.8
15	93.6	6.4

第10表

試料番号	粗粒研削量(g)
1	94.4 (Ratio 100)
4	115.7 (" 123)
12	95.0 (" 100)
13	112.5 (" 119)
14	92.0 (" 97)
15	117.3 (" 124)

上記表からも明らかなように、酸化チタンの添加量の増加に従い正方晶ZrO₂の残存率は増大傾向を示しているが、それにも増して酸化イットリウムの添加による著しい増大傾向が認められた。またこれに対応して研削力の増大傾向が累積研削量の数値結果から認められる。

実施例4.

底物中のジルコニアが25%並びに32%になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.6%Al₂O₃)50kg並びに24.5kg、ジルコニア(96%ZrO₂)16.6kg並びに11.5kgに、ジルコニアに対して、重量パーセントで0.2.5.5.10.15.20.30.40%の酸化チタン(95%TiO₂)を各々添加したものと、底物中のジルコニアが25%になるように配合計算を行ない、バイヤー法アルミナ(99.6%Al₂O₃)50kg、ジルコニア(96%ZrO₂)16.6kgに、ジルコニアに対して重量パーセントで0.5.10.15.20.

30.40%の酸化チタン(95%TiO₂)を添加し、さらに酸化イットリウムを前3種の物質全量に対して0.5wt%添加したものをそれぞれ、電気炉を用いてアーク熱で溶融・急冷固化し、これを一般的な球粒の生産方式に従って球粒化、JIS#12の球粒とした。

これらのもの、すなわち酸化イットリウム無添加のジルコニア25%タイプ及び32%タイプのものと、酸化イットリウム添加のジルコニア25%タイプのものについて抗破砕性測定試験を行なった。抗破砕性測定には単粒圧壊強度を用いた。この方法は、試料を1680~2000ミクロンに整粒して、縮分法により小試料とし、その中からランダムに100個採取して、これを2トナームスラー圧縮器で1回ずつ耐圧強度を測定して、その平均値を単粒圧壊強度とした。

これらの球粒の単粒圧壊強度を第11表に、単粒圧壊強度とTiO₂/ZrO₂との関係を第4図に示す。

特開昭59-227726(8)

第 11 表

試料番号	タイプ	TiO ₂ / ZrO ₂ (%)							
		0	2.5	5	10	15	20	30	40
16	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 25% タイプ 3	46.0	48.8	51.9	61.0	60.0	58.9	52.2	46.7
17	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 32% タイプ 4	46.3	47.5	53.8	63.0	63.3	62.0	49.3	46.0
18	Y ₂ O ₃ 無添加 ZrO ₂ 25% タイプ 5	48.1	—	55.8	64.7	64.2	63.3	54.1	48.0

第4図より明らかなる様に、いずれのタイプにおいても TiO₂ / ZrO₂ が重量パーセントで 10 ~ 20 % の範囲内で、max 値を示し、40 % になると低下するが、特に酸化イットリウムを添加したものについては、ZrO₂ 25% タイプにあっては勿論、32% タイプと比較しても更にすぐれた抗破碎性を發揮することが認められた。

以上のことくこの発明は、アルミナにジルコニア及びチタニアを添加溶融し、急冷してなるアルミナジルコニアチタニア系研削材において、さらに他の溶融添加物として酸化イットリウムまたは酸化イットリウムを含む粘土類鉱物を含有させることにより、研粒中にジルコニア正方晶結晶を最大 100 % 残存させたものであり、また比較的ジルコニア量の多いアルミナジルコニア共晶体からなる研削材にあって初品の α -Al₂O₃ の析出を 5 % 以下に抑えたもので、研削性能を著しく向上させた研削材を提供したるものである。

従って重研削の中でも特にその軽研削に対し、またさらにチタン合金に対して格別に良好に適応

して使用できるものである。

また比較的ジルコニア量の少ないアルミナジルコニア共晶体を含む研削材にあっても従来に比較すればその抗破碎性等の特性において一段と向上し得たものである。

4. 図面の簡単な説明

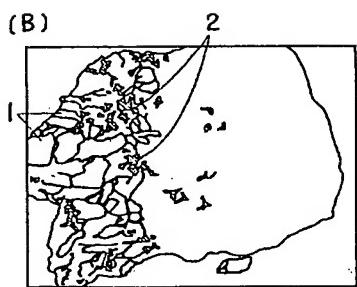
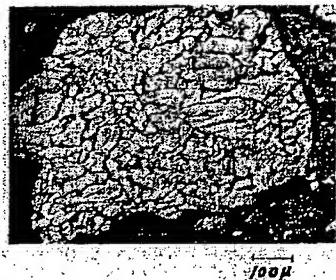
第1図(A) (B) は従来の酸化イットリウム無添加のアルミナジルコニア共晶混合物(試料番号1)の拡大写真及びその模式図、

第2図(A) (B) はこの発明の一実施例である酸化イットリウム添加のアルミナジルコニア共晶混合物(試料番号3)の拡大写真及びその模式図。

第3図は同実施例及び他実施例である酸化イットリウム添加の研削材及び酸化イットリウムを含む粘土類鉱物添加の研削材における酸化イットリウム等の添加量と单粒圧壊強度との関係図。

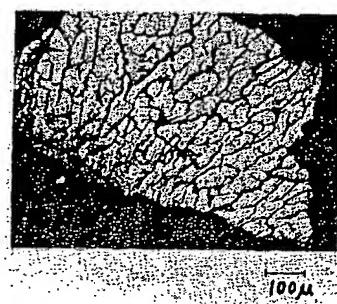
第4図はジルコニア量が比較的小少の研削材における酸化チタンの添加量と单粒圧壊強度との関係図である。

第1図 (A)

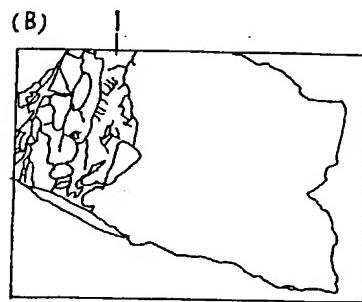


第2図

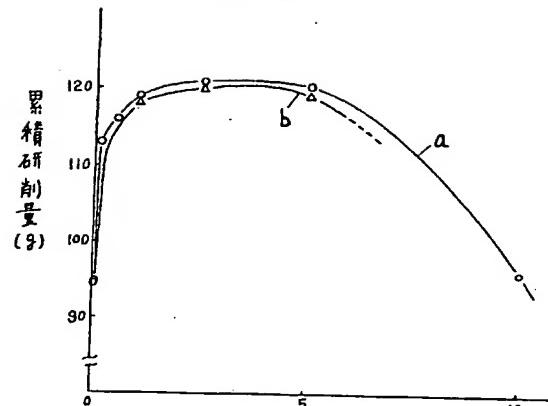
(A)



(B)



第3図

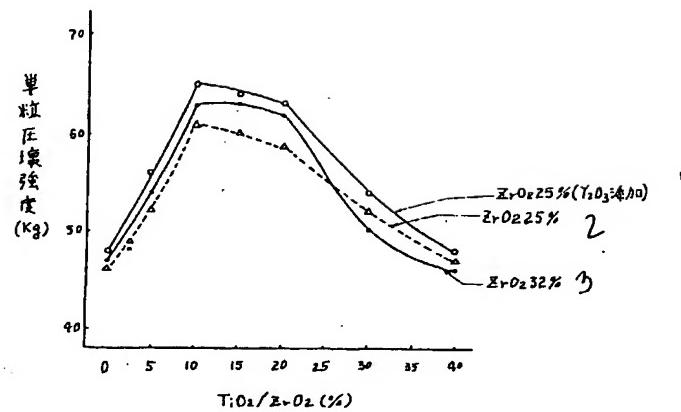


Y₂O₃ 若しくはY₂O₃を含む稀土類鉱物の添加量(wt%)

(a) …… Y₂O₃の添加

(b) …… Y₂O₃を含む稀土類鉱物の添加

第4図



THIS PAGE BLANK (USPTO)